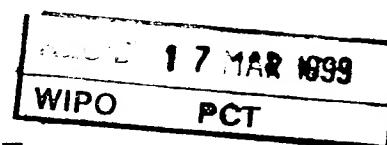


BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 FEV. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

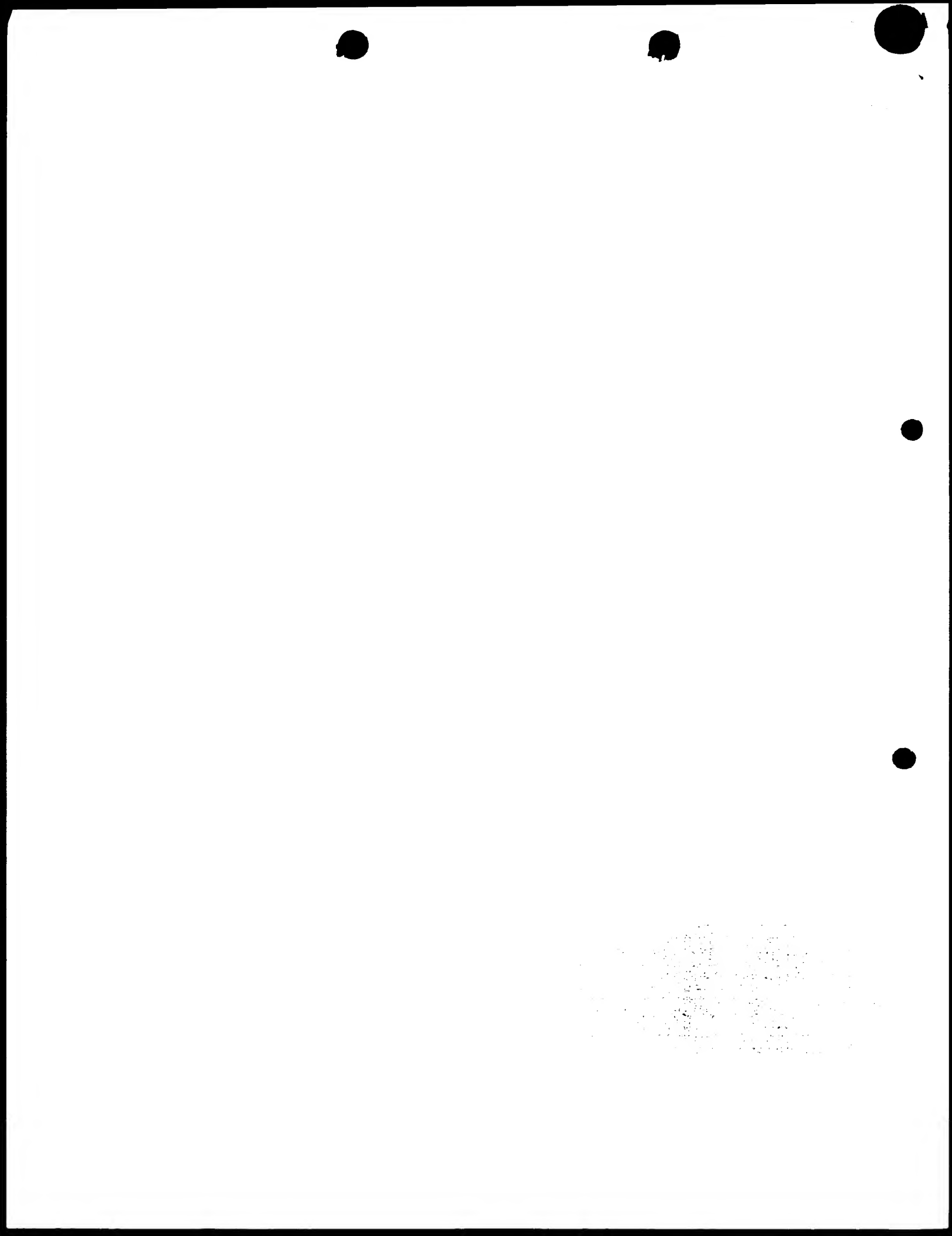
Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis rue de Saint Petersburg
75495 PARIS Cedex 12
Téléphone : 01 53 04 53 04
Téléfax : 01 42 94 54 31



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI DATE DE REMISE DES PIÈCES - 5 MARS 1998 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 98 02928 - DEPARTEMENT DE DÉPÔT 4 DATE DE DÉPÔT 05 MARS 1998		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Noël VIGNALLY RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle C.R.I.T. - CARRIERES B.P. 62 69192 SAINT-FONS CEDEX n° du pouvoir permanent R 98037 références du correspondant 04 72 93 67 19									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°		Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> diffère <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) <p align="center">PROCEDE DE SEPARATION ET DE PURIFICATION DE L'ACIDE ADIPIQUE</p>									
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN _____ code APE-NAF _____ Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination <p align="center">RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES</p>		Forme juridique <p align="center">Société par actions simplifiée</p>									
Nationalité (s) FRANCAISE Adresse (s) complète (s) 25, quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX		Pays <p align="center">FRANCE</p>									
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/> 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° _____ date _____ n° _____ date _____											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) <p align="center">Noël VIGNALLY</p>		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION <p align="center">D. GIRAUD</p>									

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98/02928

TITRE DE L'INVENTION :

R 98037

PROCEDE DE SEPARATION ET DE PURIFICATION DE L'ACIDE ADIPIQUE

LE (S) SOUSSIGNÉ (S)

RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES

DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

COSTANTINI Michel

10, rue du Docteur Bonhomme

69003 LYON

FRANCE

FACHE Eric

33 A, chemin des Petites Brosses

69300 CALUIRE et CUIRE

FRANCE

LECONTE Philippe

43, rue Sainte-Beuve

69330 MEYZIEU

FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Saint-Fons, le 17 avril 1998


Noël VIGNALLY

PROCEDE DE SEPARATION ET DE PURIFICATION DE L'ACIDE ADIPIQUE

La présente invention concerne le traitement des mélanges réactionnels issus d'une réaction d'oxydation du cyclohexane en acide adipique et plus particulièrement la
5 séparation des différents constituants desdits mélanges et la purification de l'acide adipique.

L'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique est un procédé qui a été travaillé depuis longtemps, notamment en raison des avantages évidents qu'il y aurait à convertir le cyclohexane en acide adipique, en une seule étape et sans mettre
10 en oeuvre un oxydant tel que l'acide nitrique, ce composé générant des oxydes d'azote qu'il faut ensuite traiter pour éviter toute pollution.

Le brevet WO-A-94/07834 décrit l'oxydation d'hydrocarbures cycliques en diacides correspondants, en phase liquide comportant un solvant, à l'aide d'un gaz contenant de l'oxygène et en présence d'un catalyseur d'oxydation tel qu'un composé du cobalt,
15 ledit solvant comprenant un acide organique n'ayant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires. Ce brevet développe plus particulièrement les phases de traitement du mélange réactionnel final. Ce traitement consiste à séparer le diacide formé, en refroidissant le mélange pour provoquer la précipitation dudit diacide, à séparer par filtration le diacide de deux phases liquides, une non-polaire qui est
20 recyclée, une polaire qui est également recyclée après une éventuelle hydrolyse et une séparation d'une quantité supplémentaire de diacide.

Ce brevet propose une solution pour oxyder en une étape le cyclohexane en acide adipique avec une sélectivité industriellement acceptable, mais il ne fournit pas de solution applicable industriellement au traitement du mélange réactionnel issu de
25 l'oxydation, prenant en compte la séparation des différents produits et sous-produits de la réaction, des produits non transformés et du catalyseur.

En outre, il s'avère en pratique qu'un procédé de traitement aussi sommaire ne conduit pas à un acide adipique présentant la pureté requise dans de très nombreuses applications de cette matière première très importante.

30 En effet, que ce soit pour la production de polyamide 6,6 ou pour d'autres applications telles que la production de certains polyuréthannes, la pureté de l'acide adipique mis en oeuvre doit être extrêmement élevée, tant pour les teneurs en sous-produits organiques pouvant amener des colorations indésirables que pour les teneurs en résidus métalliques, notamment les traces du catalyseur utilisé.

35 La présente invention concerne donc un procédé perfectionné de traitement du mélange réactionnel issu de l'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique par l'oxygène moléculaire, dans un solvant organique et en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que ledit procédé comporte :

- une décantation en deux phases liquides : une phase supérieure essentiellement cyclohexanique et une phase inférieure comprenant essentiellement le solvant, les diacides formés, le catalyseur et une partie des autres produits de la réaction et du cyclohexane non transformé ;
- 5 - une distillation de ladite phase inférieure, permettant de séparer d'une part un distillat comprenant au moins une partie des composés les plus volatils tels que le solvant organique, l'eau ainsi que le cyclohexane non transformé, la cyclohexanone, le cyclohexanol, les esters de cyclohexyle et les lactones éventuellement présents, et d'autre part le pied de distillation comprenant les diacides formés, le catalyseur ;
- 10 - une séparation du catalyseur du pied de distillation obtenu précédemment, soit par cristallisation dans l'eau, par électrodialyse ou par passage sur résine échangeuse d'ions, après dissolution dudit pied de distillation dans l'eau, soit par lavage à l'eau ou par extraction liquide-liquide ;
- un traitement de purification réducteur et/ou oxydant de l'acide adipique en solution aqueuse ;
- 15 - une cristallisation précédant ou suivant le traitement de purification lorsqu'elle n'a pas été réalisée pour séparer le catalyseur ;
- une recristallisation dans l'eau de l'acide adipique.

20 La phase cyclohexanique obtenue dans l'étape de décantation est le plus souvent réintroduite dans une opération d'oxydation du cyclohexane.

Le solvant organique mis en oeuvre dans l'oxydation du cyclohexane est plus particulièrement choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques. C'est le plus souvent l'acide acétique.

25 Le catalyseur contient de préférence du cobalt, du manganèse, un mélange de cobalt avec un ou plusieurs autres métaux comme le manganèse, le chrome, le fer, le zirconium, l'hafnium, le cuivre. Parmi les mélanges à base de cobalt, les catalyseurs comprenant soit du cobalt et du chrome, soit du cobalt, du chrome et du zirconium, soit du cobalt et du fer, soit du cobalt et du manganèse, soit du cobalt et du zirconium et/ou de l'hafnium conviennent plus particulièrement bien. Ce catalyseur est engagé

30 pour l'oxydation du cyclohexane, sous la forme de composés de ces métaux solubles dans le milieu réactionnel.

L'étape de distillation de la phase inférieure est conduite de telle façon que la majeure partie et, dans la mesure du possible, la quasi-totalité du cyclohexane non transformé, pouvant être encore présent dans cette phase inférieure, et du solvant,

35 notamment de l'acide carboxylique utilisé de préférence, soit séparée de l'acide adipique. Cette étape permet de séparer les composés organiques légers (plus volatils que les diacides) qu'il est intéressant de recycler dans l'étape d'oxydation du cyclohexane, éventuellement après un traitement destiné à les déhydrater.

Comme exemples de tels composés organiques légers, on peut citer les composés adipogènes (susceptibles d'être transformés en acide adipique) tels que le cyclohexanol, la cyclohexanone, l'acétate de cyclohexyle et d'autres composés comme des lactones (butyrolactone, valérolactone essentiellement).

5 L'étape de distillation est généralement effectuée à une température de 25°C à 250°C et sous une pression absolue comprise entre 10 Pa et la pression atmosphérique. De préférence la température du mélange pendant la distillation sera maintenue entre 70°C et 150°C.

La distillation peut, si nécessaire, être conduite en plusieurs étapes successives, 10 en particulier dans le mode préféré où l'on souhaite éliminer la plus grosse partie, par exemple plus de 90 % et même plus de 99 % du solvant tel qu'un acide carboxylique aliphatique.

Pour parfaire la séparation des composés organiques légers mentionnés précédemment, on peut utiliser dans la distillation un entraîneur inerte, qui peut soit être 15 de l'eau sous forme de vapeur, soit aussi être un gaz inerte tel que l'azote.

L'étape de distillation peut être éventuellement complétée par une extraction du pied de distillation à l'aide d'un solvant organique non miscible à l'eau. Cette extraction peut servir à séparer les esters, notamment de cyclohexyle, susceptibles de se trouver dans le pied de distillation. A titre d'exemples non limitatifs de tels solvants organiques, 20 on peut utiliser des hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, des esters d'acides carboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, des cétones. Comme il est préférable d'éviter dans la mesure du possible l'introduction de nouveaux composés dans le procédé de l'invention, on utilisera avantageusement comme solvant d'extraction le cyclohexane. L'extrait peut être recyclé dans une nouvelle 25 réaction d'oxydation, soit directement, soit après hydrolyse des esters.

Le distillat obtenu dans l'opération de distillation décrite précédemment comprend les différents composés volatils et de l'eau. Ces composés volatils sont valorisables et sont donc recyclés dans une nouvelle réaction d'oxydation du cyclohexane, après une élimination au moins partielle de l'eau par tout moyen connu, notamment par distillation 30 azéotropique.

Le pied de distillation obtenu en fin de distillation, et ayant subi le cas échéant l'opération d'extraction, est traité pour séparer le catalyseur qu'il contient.

Cette séparation peut s'effectuer dans une première variante par une opération de cristallisation qui consiste essentiellement à dissoudre ledit pied de distillation dans la 35 quantité minimale d'eau, généralement à chaud, puis à cristalliser principalement l'acide adipique. La solution aqueuse contenant le catalyseur peut être traitée par ailleurs pour isoler ledit catalyseur, pouvant être recyclé dans une nouvelle opération d'oxydation.

La séparation peut aussi être réalisée par d'autres techniques connues, par exemple, après dissolution dudit pied de distillation dans de l'eau, en faisant une électrodialyse de la solution obtenue ou en passant ladite solution sur une résine échangeuse d'ions. L'électrodialyse peut être effectuée comme décrit dans la demande
5 de brevet WO-A-97/36673. Les résines échangeuses d'ions sont des résines susceptibles de fixer les cations métalliques du catalyseur. Elles ont généralement des fonctions à caractère acide ou des fonctions à caractère complexant. Les fonctions à caractère acide sont le plus souvent des groupes acide sulfonique ou acide carboxylique. Les fonctions à caractère complexant sont le plus souvent des groupes de
10 type imidodiacétique ou aminophosphonique.

La séparation peut aussi être effectuée dans une autre variante par un ou plusieurs lavages du pied de distillation par l'eau. Par un tel lavage, on dissout notamment le catalyseur ainsi qu'une partie des diacides, notamment l'acide glutarique et à un moindre degré l'acide succinique. Pour éviter ou limiter fortement la dissolution
15 d'acide adipique, on met en oeuvre une quantité d'eau ou d'eau saturée en acide adipique qui représente en poids de 1 % à 100 % du poids du pied de distillation et de préférence de 10 % à 50 %.

L'étape de séparation du catalyseur est suivie par une opération de purification de l'acide adipique qui a été mis en solution aqueuse.

20 Cette purification peut être réalisée par hydrogénation et/ou par traitement à l'acide nitrique et/ou par oxydation par l'oxygène moléculaire ou par tout autre oxydant tel que l'ozone et les hydroperoxydes (incluant le peroxyde d'hydrogène).

L'hydrogénation est avantageusement effectuée à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur. Comme catalyseur, on peut citer à titre d'exemples non
25 limitatifs ceux qui contiennent au moins un métal du groupe 8 de la Classification périodique des éléments tel que le palladium, le platine, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le cobalt. Ces métaux sont de préférence sous forme métallique et sont avantageusement déposés sur un support solide. Comme support solide, on peut utiliser non limitativement des charbons, des argiles, des zéolithes,
30 des oxydes tels que les silices, les alumines, les silices-alumines, la magnésie. Le catalyseur peut être mis en oeuvre en lit fixe ou en lit fluidisé ou transporté. L'hydrogénation peut être réalisée en continu ou en discontinu, mais la marche continue est privilégiée dans la perspective d'une installation de type industriel.

Le traitement à l'acide nitrique peut être réalisé avec une solution aqueuse
35 contenant généralement de 20 % à 80 % d'acide nitrique pur en poids par poids de solution. Ce traitement est généralement effectué en chauffant le mélange à une température de 25°C à 120°C et de préférence de 40°C à 100°C pendant une durée de quelques minutes à quelques heures. Le chauffage peut avantageusement être conduit

par paliers successifs à une température située dans les zones de valeurs indiquées précédemment. La quantité d'acide nitrique mis en oeuvre peut varier largement. Elle doit d'une part bien évidemment être suffisante pour l'oxydation souhaitée et d'autre part ne pas être trop importante pour des raisons à la fois techniques et économiques.

- 5 Généralement on mettra en oeuvre de 0,8 mole à 4 moles, et de préférence de 1 mole à 2 moles, d'acide nitrique pour 100 grammes de solution d'acide adipique à traiter. Ce traitement est généralement réalisé en l'absence de catalyseur. Il peut également être conduit en présence d'un catalyseur, comprenant un ou plusieurs composés de cobalt, de cuivre et/ou de vanadium. Le traitement pouvant générer la formation de
- 10 vapeurs nitreuses, il est de préférence complété par une élimination à chaud desdites vapeurs nitreuses formées, par circulation dans le mélange liquide d'un gaz inerte, tel que l'azote.

- L'oxydation par l'oxygène moléculaire est plus particulièrement réalisée avec de l'air, de l'air enrichi en oxygène ou de l'air appauvri en oxygène et en présence d'un
- 15 catalyseur. Les catalyseurs décrits précédemment pour le traitement par hydrogénation conviennent pour ce traitement par l'oxygène moléculaire. De préférence on peut utiliser un métal choisi parmi le palladium, le platine, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium.

- L'oxydation par les hydroperoxydes, réalisée de préférence avec le peroxyde
- 20 d'hydrogène, peut être non catalysée ou être catalysée par les catalyseurs classiquement utilisés avec ce type d'oxydant. On préfère plus particulièrement les catalyseurs hétérogènes de type tamis moléculaire. On peut par exemple se référer aux catalyseurs décrits dans la demande de brevet WO 96/31455 ou dans le brevet FR-A-2 744 719. On peut en particulier avantageusement utiliser ceux qui contiennent
- 25 du titane.

- La purification par hydrogénation et/ou traitement nitrique et/ou oxydation à l'aide d'oxygène moléculaire, d'ozone ou d'hydroperoxyde peut être précédée ou suivie d'un traitement d'adsorption d'impuretés par un solide finement divisé tel que par exemple un
- 30 noir de carbone ou une alumine. Ce traitement comprend schématiquement l'addition de noir de carbone ou d'alumine à la solution aqueuse chaude contenant l'acide adipique et la filtration à chaud de ladite solution pour séparer le noir de carbone et les impuretés adsorbées. Ce traitement peut également être réalisé en continu sur un lit fixe.

- Le traitement par hydrogénation et/ou le traitement à l'acide nitrique et/ou le traitement par oxydation à l'aide d'oxygène moléculaire, d'ozone ou d'hydroperoxyde est
- 35 généralement suivi par une opération de cristallisation de l'acide adipique dans l'eau, permettant notamment de séparer les acides glutarique et succinique présents, puis par une recristallisation dudit acide adipique pour atteindre la pureté souhaitée. Lorsque la

séparation du catalyseur a été réalisée à l'aide d'une cristallisation, il est habituellement suffisant de pratiquer une recristallisation.

Ces cristallisation et/ou recristallisation peuvent être effectuées dans les conditions décrites précédemment. Elles consistent essentiellement à dissoudre l'acide adipique dans la quantité minimale d'eau, généralement à chaud, puis à cristalliser ou recristalliser ledit acide adipique par refroidissement de la solution dans les conditions habituelles de cristallisation (par exemple diminution progressive programmée de la température, ensemencement par des cristaux d'acide adipique le cas échéant).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

10

EXEMPLES 1 ET 2

Dans un autoclave de 1,5 litre chemisé en titane et équipé d'une turbine six pales et de diverses ouvertures pour l'introduction des réactifs et des fluides ou pour l'évacuation des produits de la réaction et des fluides, que l'on a préalablement purgé à l'azote, on charge à température ambiante :

- acétate de cobalt tétrahydraté : 4,0 g (16 mmol)
- acide acétique : 357 g (5,95 mol)
- cyclohexane : 292,5 g (3,48 mol)
- 20 - cyclohexanone : 3,2 g (32,7 mmol).

Après fermeture de l'autoclave, la pression d'azote est portée à 20 bar, l'agitation est mise en route à 1000 tours/min et la température est amenée à 105°C en 20 min. L'azote est alors remplacé par 20 bar d'air appauvri (5 % d'oxygène). Le débit gazeux en entrée est réglé à 250 litres/heure.

Après une induction de 10 min environ, pendant laquelle il n'y a pas de consommation d'oxygène, la température s'élève de 2 à 3°C et l'oxygène commence à être consommé. Le titre en oxygène de l'air à l'entrée de l'autoclave est progressivement amené à 21 % en fonction de la consommation par l'oxydation.

30 Le titre en oxygène à la sortie du réacteur reste inférieure à 5 % durant la totalité de l'essai. La température dans l'autoclave oscille entre 104,9 et 105,1°C.

Lorsque 50 litres d'oxygène ont été consommés (taux de transformation du cyclohexane de 20 % environ), on commence l'injection en continu de la phase liquide : injection d'une solution d'acide acétique contenant 1,1 % en poids d'acétate de cobalt tétrahydraté à un débit de 3,7 ml/min et injection de cyclohexane à un débit de 4,1 ml/min. Le produit liquide est stocké en continu dans un décanteur de 7 litres à 70°C.

35

Après 400 minutes depuis le début de la réaction, l'air est progressivement remplacé par de l'azote, le contenu de l'autoclave est transféré dans le décanteur. Le contenu du décanteur est un mélange biphasique. La phase supérieure, essentiellement cyclohexanique qui contient peu de produits et de cobalt est séparée.

- 5 La phase inférieure acétique (2340 g) contient l'essentiel des produits de l'oxydation et du cobalt. La phase acétique est soumise à une distillation en deux étapes dans les conditions suivantes :

a) étape 1 de distillation :

- 10 - pression : 60 kPa
- température : 135°C.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Le distillat représente 1830 g et le pied de distillation environ 510 g.

b) étape 2 de distillation.

- 15 Le pied de distillation issu de l'étape 1) est débarrassé des composés organiques volatils qu'il contient grâce à une injection de vapeur d'eau à 150 °C sous une pression de 10 kPa (743 g de vapeur en 7 h).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Composés	Masse initiale non traitée	Pied de distillation étape 1	Pied de distillation étape 2
cyclohexanone	183,3 mmol	75 mmol	0
acétate de cyclohexyle	19,3 mmol	36,3 mmol	0
cyclohexanol libre	217,3 mmol	56,5 mmol	0
acide glutarique*	184,5 mmol	184,5 mmol	184,5 mmol
acide succinique*	121,1 mmol	121,1 mmol	121,1 mmol
acide adipique*	1656,5 mmol	1656,5 mmol	1656,5 mmol
acide hydroxycaproïque	23,4 mmol	23,mmol	23 mmol
acide hydroxyadipique	76 mmol	76 mmol	76 mmol
butyrolactone	77,9 mmol	64 mmol	0
valérolactone	23,4 mmol	10 mmol	0
acide acétique	1830 g	non dosé	< 10 mmol

- 20 (*) : acide total (libre et estérifié)

On rajoute 1000 g d'eau au pied de distillation de l'étape 2. L'ensemble est chauffé à 70°C, puis est progressivement refroidi jusqu'à température ambiante selon le profil de température suivant : 12°C/h de 70°C à 60°C, 5°C/h de 60°C à 55°C, 11°C/h de 55°C à 44°C, 24°C/h de 44°C à 20°C.

Après filtration et lavages à l'eau, on obtient 200 g d'acide adipique brut, ayant une granulométrie moyenne de 300 μm et comportant (en poids par poids) :

- acide succinique : 0,2000 %
- acide glutarique : 0,0030 %
- 5 - cobalt : 0,0100 % .

Une recristallisation dans l'eau de 65 g de cet acide adipique brut conduit à un acide adipique (A) ayant une granulométrie moyenne de 300 μm et comportant (en poids par poids) :

- 10 - acide succinique : 0,0002 %
- acide glutarique : < 0,0001 %
- cobalt : < 0,0002 % .

Le catalyseur au cobalt se trouve dans les eaux de cristallisation.

- 15 65 g de l'acide adipique brut sont soumis au traitement par hydrogénation suivant.

- Dans un autoclave de 500 ml, agité par secousses et chauffé par un four électrique, on introduit 65 g d'acide adipique brut obtenu précédemment à partir du pied de distillation de l'étape 2, 152 g d'eau et 2,8 g d'un catalyseur Pd/C à 10 % en poids de Pd. Après avoir purgé l'autoclave à température ambiante avec de l'azote,
- 20 on le pressurise à 20 bar avec de l'hydrogène.

- On chauffe à 135°C pendant 2h. On refroidit à 70°C, on dépressurise avec précaution et on filtre le catalyseur à cette température. On recristallise ensuite l'acide adipique comme précédemment pour l'acide (A). On obtient ainsi un acide adipique purifié (B) qui présente des caractéristiques très proches de l'acide adipique (A) en ce
- 25 qui concerne les acides succinique et glutarique et le cobalt.

65 g de l'acide adipique brut sont soumis au traitement nitrique suivant.

- On chauffe à 65°C 158 g d'acide nitrique à 52 % en poids. On rajoute en 10 min 32 g de l'acide adipique brut obtenu précédemment à partir du pied de distillation de
- 30 l'étape 2. On ajoute alors 70 mg de nitrite de sodium. La température monte à 75°C. En maintenant cette température, on rajoute en 10 min 33 g de l'acide brut obtenu en pied de distillation de l'étape 2. On maintient en température pendant 1 h, puis on élimine les vapeurs nitreuses formées, par bullage d'azote pendant 30 min.

- On recristallise ensuite l'acide adipique comme précédemment pour l'acide (A),
- 35 puis on lave à l'eau jusqu'à neutralité des lavages. On obtient ainsi un acide adipique purifié (C) qui présente des caractéristiques très proches de l'acide adipique (A) en ce qui concerne les acides succinique et glutarique et le cobalt.

Les lots (A), (B) et (C) d'acide adipique sont soumis à un test de chauffage. Ce test consiste à chauffer 50 g de chaque lot à 215°C pendant 205 min, puis à placer chacun d'eux dans 415 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 5 %.

On mesure ensuite l'absorbance à 454 nm (zone du jaune) des adipates
5 d'ammonium obtenus.

On obtient les résultats suivants, exprimés en absorbance relative, l'acide adipique (A) de référence représentant la valeur 1 :

- acide adipique (A) : 1
- acide adipique (B) : 0,08
- 10 - acide adipique (C) : 0,12.

Les acides adipiques (B) et (C) purifiés selon la présente invention sont nettement moins colorés que l'acide adipique (A) non compris dans l'invention. L'absorbance à 454 nm est respectivement 12 et 8 fois moins importante pour (B) et (C) que pour (A), qui possède cependant déjà une excellente pureté par rapport aux diacides inférieurs ou
15 au catalyseur (Co), mais qui s'avère contenir des traces plus importantes d'autres impuretés colorées.

REVENDEICATIONS

- 1) - Procédé de traitement du mélange réactionnel issu de l'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique par l'oxygène moléculaire, dans un solvant organique et en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que ledit procédé comporte :
- une décantation en deux phases liquides : une phase supérieure essentiellement cyclohexanique et une phase inférieure comprenant essentiellement le solvant, les diacides formés, le catalyseur et une partie des autres produits de la réaction et du cyclohexane non transformé ;
 - une distillation de ladite phase inférieure, permettant de séparer d'une part un distillat comprenant au moins une partie des composés les plus volatils tels que le solvant organique, l'eau ainsi que le cyclohexane non transformé, la cyclohexanone, le cyclohexanol, les esters de cyclohexyle et les lactones éventuellement présents, et d'autre part le pied de distillation comprenant les diacides formés, le catalyseur ;
 - une séparation du catalyseur du pied de distillation obtenu précédemment, soit par cristallisation dans l'eau, par électrodialyse ou par passage sur résine échangeuse d'ions, après dissolution dudit pied de distillation dans l'eau, soit par lavage à l'eau ou par extraction liquide-liquide ;
 - un traitement de purification réducteur et/ou oxydant de l'acide adipique en solution aqueuse ;
 - une cristallisation précédant ou suivant le traitement de purification lorsqu'elle n'a pas été réalisée pour séparer le catalyseur ;
 - une recristallisation dans l'eau de l'acide adipique.
- 2) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase cyclohexanique obtenue dans l'étape de décantation est réintroduite dans une opération d'oxydation du cyclohexane.
- 3) - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le solvant organique mis en oeuvre dans l'oxydation du cyclohexane est choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques et est de préférence l'acide acétique.
- 4) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur contient du cobalt, du manganèse, un mélange de cobalt avec un ou plusieurs autres métaux choisi parmi le manganèse, le chrome, le fer, le zirconium, l'hafnium, le cuivre.

5) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape de distillation de la phase inférieure est conduite de telle façon que la majeure partie, et de préférence la quasi-totalité, du cyclohexane non transformé encore présent dans cette phase inférieure et du solvant soit séparée de l'acide adipique.

5

6) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de distillation est effectuée à une température de 25°C à 250°C et sous une pression absolue comprise entre 10 Pa et la pression atmosphérique et de préférence à une température située entre 70°C et 150°C.

10

7) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape de distillation est complétée par une extraction du pied de distillation à l'aide d'un solvant organique non miscible à l'eau.

15

8) - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'extraction est effectuée avec un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, les esters d'acides carboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et les cétones, et de préférence avec le cyclohexane.

20

9) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le pied de distillation obtenu en fin de distillation, et ayant subi le cas échéant l'opération d'extraction, est traité pour séparer le catalyseur qu'il contient, par une opération de cristallisation ou par une électrodialyse ou en passant ladite solution sur une résine échangeuse d'ions ou par un ou plusieurs lavages à l'eau.

25

10) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la purification est réalisée par hydrogénation et/ou par traitement à l'acide nitrique et/ou par oxydation à l'aide d'oxygène moléculaire, d'ozone ou d'hydroperoxyde.

30

11) - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la purification par hydrogénation est effectuée à l'aide d'hydrogène et en présence d'un catalyseur.

35

12) - Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que le catalyseur contient au moins un métal du groupe 8 de la Classification périodique des éléments tel que le palladium, le platine, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium, le nickel et le cobalt, de préférence déposé sur un support solide.

13) - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la purification par traitement à l'acide nitrique est réalisée avec une solution aqueuse contenant de 20 % à 80 % d'acide nitrique pur en poids par poids de solution.

5 14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le traitement à l'acide nitrique est effectué en chauffant le mélange à une température de 25°C à 120°C et de préférence de 40°C à 100°C pendant une durée de quelques minutes à quelques heures.

10 15 - Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que le traitement à l'acide nitrique est réalisé en l'absence de catalyseur ou en présence d'un catalyseur, comprenant un ou plusieurs composés de cobalt, de cuivre et/ou de vanadium.

15 16) - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la purification par oxydation est réalisée avec de l'air, de l'air enrichi en oxygène ou de l'air appauvri en oxygène et en présence d'un catalyseur.

20 17) - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le catalyseur est un métal du groupe 8 de la Classification périodique des éléments choisi parmi le palladium, le platine, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium.

25 18) - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la purification par oxydation à l'aide d'un hydroperoxyde est réalisée avec le peroxyde d'hydrogène.

 19) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le traitement de purification réducteur et/ou oxydant est suivi par une opération de cristallisation et/ou de recristallisation de l'acide adipique dans l'eau.

30 20) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le traitement de purification réducteur et/ou oxydant est précédé ou est suivi par un traitement d'adsorption d'impuretés par un solide finement divisé.